Zur

Bestimmung der Phosphorsäure.

Eine

von der philosophischen Facultät der Universität Rostock

genehmigte

Promotionsschrift

von

Camillo Schumann.

Druck von Th. Grahl in Harzgerode.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0292

Die folgenden Versuche wurden bereits im Jahre 1869 begonnen. Durch verschiedene Umstände an ihrer Fortsetzung behindert, wurde der Verfasser besonders durch eine Arbeit von Fresenius, Neubauer und Luck: „Gutachten über die besten Methoden der Analyse der künstlichen Düngemittel" (Ztschr. f. analyt. Chemie 1871, pag. 133), veranlasst, seine früheren Versuche wieder aufzunehmen und theilt nunmehr ihre Resultate im Folgenden mit.

Nach den verschiedenen Richtungen, in welchen die Versuche angestellt wurden, will ich dieselben in drei Gruppen bringen, nämlich in Versuche über die Gewichts-Analyse, über die Mass-Analyse der Phosphorsäure und über die Analyse der Phosphorite.

I. Zur Gewichts-Analyse der Phosphorsäure.

Von den gewichtsanalytischen Methoden giebt die Bestimmung de Phosphorsäure als Ammonium-Magnesium-Phosphat sehr gute, und wenn gewisse Vorsichtsmassregeln bei der Bestimmung beobachtet wurden, auch durchaus zuverlässige Resultate. Eine der wichtigsten dieser Cautelen ist die: das Ammonium-Magnesium-Phosphat beim Fällen sowohl, wie beim Auswaschen stets in einer ammoniakalischen Flüssigkeit zu erhalten, welche in 100 Cc. möglichst annähernd 2,5 Grm. Ammoniak (H_3N) enthält. Ich will diese ammoniakalische Flüssigkeit der Kürze wegen immer 2,5procentig nennen. Schon Wöhler gab in seiner Mineral-Analyse an, dass das Ammonium-Magnesium-Phosphat in Ammoniak-Flüssigkeit von 2,5 Proc. unlöslich sei. Dieser Angabe wurde später von Fresenius (Anl. z. quant. Analyse 5. Aufl. p. 333) widersprochen und für die geringe Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats bei Phosphorsäure-Bestimmungen eine Correctur empfohlen der Art, dass für je 54 Cc. des Filtrats 0,001 Grm. Magnesium-Pyrophosphat zugezählt werden solle. Man solle aber bei dem Aus-

waschen das ammoniakalische Waschwasser vorsichtig und in kleinen Portionen zutröpfeln, damit man annehmen könne, das ablaufende Filtrat stelle eine gesättigte Lösung des Ammonium-Magnesium-Phosphats dar. (Vergl. auch Ztschr. f. analyt. Chem. 1867, p. 403). Diese Correctur, von W. Kubel (Ztschr. f. analyt. Chem. 1869 p. 125) bestritten, von Kissel (ibid. pag. 164) noch aufrecht erhalten, ist von Fresenius in seiner neuesten Arbeit über den Gegenstand (a. a. O. pag. 134) selbst zurückgenommen worden. Mir war die von Fresenius angegebene, verhältnissmässig bedeutende Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats in ammoniakhaltigem Wasser immer etwas auffallend gewesen, da ich ohne Anbringung der empfohlenen Correctur immer ganz zufriedenstellende Resultate erhalten hatte, und ich überzeugte mich leicht durch folgende Versuche von der Richtigkeit meines bisherigen Verfahrens.

Es wurden 6 mal 25 Cc. einer Lösung von gewöhnlichem Natrium-Phosphat abgemessen und zu jeder Portion soviel Ammoniak zugesetzt, dass der Gehalt der Lösung im obigen Sinne 2,5procentig wurde. Versuch 1 u. 2 wurde mit 2,5procentigem Ammoniak auf 100 Cc. verdünnt, Versuch 3 u. 4 auf 500 Cc., Versuch 5 u. 6 auf 1000 Cc. Hierauf wurden alle 6 Versuche mit je 10 Cc. Magnesiumgemisch (bereitet nach Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. pag. 107) gefällt, nach 14stündigem Stehen filtrirt und mit 2,5 procentigem Ammoniak ausgewaschen, bis das Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wurde. Wäre nun die Löslichkeit des Ammonium-Magnesium-Phosphats eine so beträchtliche wie die von Fresenius angegebene gewesen, so hätte, da die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten doch eine gesättigte Lösung des Ammonium-Magnesiums-Phosphats darstellen mussten, Versuch 3 und 4: 0,0074 Grm. und Versuch 5 und 6: 0,0165 Grm. Magnesium-Pyrophosphat weniger liefern müssen, als Versuch 1 und 2. Es wurden jedoch erhalten:

Bei Vers. 1: 0,2295 Grm. $Mg_2P_2O_7$	}	im Mittel: 0,2297 Grm.	
„ „ 2: 0,2298 „ „ „ „			
„ „ 3: 0,2297 „ „ „ „	}	im Mittel: 0,2300 Grm.	
„ „ 4: 0,2303 „ „ „ „			
„ „ 5: 0,2305 „ „ „ „	}	im Mittel: 0,2308 Grm.	
„ „ 6: 0,2311 „ „ „ „			

Es war mithin durch 2,5procentiges Ammoniak kein Ammonium-Magnesium-Phosphat gelöst worden.

Andererseits erscheint aber eine zweimalige Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats, wie dieselbe von Kubel (a. a. O.) und später auch von Heintz (Ztschr. f. analyt. Chemie 1870 pag. 16) empfohlen worden ist, ebenso wenig gerechtfertigt.

Da es ziemlich schwierig ist, das krystallisirte Natrium-Phosphat genau mit dem der chemischen Formel entsprechenden Wassergehalt zu erhalten, so werden jedenfalls die Zahlen, welche man für die Phosphorsäure aus dem durch Abdampfen einer reinen Natrium-Phosphat-Lösung erhaltenen Natrium-Pyrophosphat berechnet, mehr Zutrauen verdienen, als diejenigen, welche man aus einer abgewogenen Menge Natrium-Phosphat erhält. Die Bestimmung einer reinen Natrium-Phosphat-Lösung als Natrium-Pyrophosphat wird also bei richtigem Arbeiten als fehlerfrei zu betrachten sein, und wenn daher die aus Natrium-Pyrophosphat und aus Magnesium-Pyrophosphat für den Phosphorsäure-Gehalt derselben Lösung berechneten Zahlen übereinstimmen, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, dass der Niederschlag von Ammonium-Magnesium-Phosphat auch die richtige Zusammensetzung hatte. Ich stellte daher in dieser Richtung die folgenden Versuche (7—11) an.

Es wurden 5 mal je 25 Cc. einer Lösung des gewöhnlichen Natrium-Phosphats abgemessen. Im Versuch 7 und 8 wurde die Phosphorsäure durch Abdampfen und Glühen als Natrium-Pyrophosphat bestimmt, während Versuch 9, 10 und 11 zur Bestimmung als Magnesium-Pyrophosphat dienten. Es ergab

Versuch 7:	0,2202 Grm.	$Na_4P_2O_7$	im Mittel: 0,2193 Grm. = 0,1171 Grm. P_2O_5
„ 8:	0,2183 „	„ „ „	
„ 9:	0,1821 Grm.	$Mg_2P_2O_7$	im Mittel: 0,18243 Grm. = 0,1167 Grm. P_2O_5
„ 10:	0,1828 „	„ „ „	
„ 11:	0,1824 „	„ „ „	

Die beiden für die Phosphorsäure erhaltenen Zahlen stimmen so nahe überein, dass die Zusammensetzung des Ammonium-Magnesium-Phosphats hiernach unzweifelhaft als richtig zu betrachten ist; sie berechtigen aber auch zu dem Schluss, dass eine zweimalige Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats mindestens unnöthig, wenn nicht gar nachtheilig für die Richtigkeit des Resultats ist. Die Resultate von Kubel und Heintz

constatiren allerdings, dass unter Umständen bei der Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesium-Pyrophosphat zu viel gefunden werden kann, da basische Magnesium-Salze in den Niederschlag eingehen können, aber man muss aus denselben auch den Schluss ziehen, dass die Fällung von gelöstem Ammonium-Magnesium-Phosphat durch Ammoniak allein keine vollständige ist. Ich habe mich durch Wiederholung der Kubelschen Versuche überzeugt, dass man durch mehrmaliges Fällen des Ammonium-Magnesium-Phosphats mittelst Ammoniak keine constant bleibenden Zahlen erzielt, d. h. dass man nach jeder neuen Fällung mit Ammoniak weniger erhält, als das vorhergehende Mal. Dieser unvollständigen Fällung des Ammonium-Magnesium-Phosphats durch Ammoniak ist es jedenfalls auch zuzuschreiben, dass man nicht dasselbe Gewicht wiederfindet, wenn man Magnesium-Pyrophosphat durch Kochen mit Salpetersäure in Ortho-Phosphat zurückverwandelt und mit Ammoniak fällt, wie dies die analytischen Belege von Fresenius zeigen, (s. dessen Anleit. zur quant. Anal. 5. Aufl. pag. 937, No. 36). Setzt man anstatt Ammoniak Magnesiumgemisch zu, so erhält man fast genau die ersten Zahlen wieder, wie die folgenden Versuche (12 und 13) darthun mögen.

Versuch 12: 0,2294 Grm. Magnesium-Pyrophosphat wurden mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. 3 Stunden gekocht, Magnesium-Gemisch zugesetzt und die Flüssigkeit auf annähernd 2,5 Proc. Ammoniakgehalt gebracht. Es wurden 0,2283 Grm. $Mg_2P_2O_7$ wieder erhalten.

Versuch 13: 0,2500 Grm. $Mg_2P_2O_7$ lieferten nach Ueberführung in Orthophosphat wieder: 0,2470 Grm. $Mg_2P_2O_7$ Doch war bei diesem Versuch das Magnesium-Pyrophosphat mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. nur im Wasserbade digerirt worden, also vielleicht die Ueberführung der Pyrophosphorsäure keine ganz vollständige gewesen nnd darum wohl das Resultat etwas niedriger ausgefallen.

Was nun die auch von mir gemachte Erfahrung betrifft, dass man bei Phosphorsäure-Bestimmungen als Magnesium-Pyrophosphat bisweilen zu hohe Resultate erhält, so lässt sich dieser Uebelstand vermeiden, wenn man folgende Regeln beobachtet.

Man wende beim Fällen immer nur einen geringen Ueberschuss von Magnesium-Gemisch an. Dies ist leicht zu erreichen, wenn man das Magnesium-Gemisch auf ein bestimmtes Volumen

bringt und den Magnesium-Zusatz für jede Fällung annähernd berechnet. (Ich bereite meine Magnesium-Lösung immer in der Weise, dass ich entsprechend der von Fresenius vorgeschriebenen Mischung 100 Grm. Magnesium-Sulfat, 100 Grm. Chlorammonium, 800 Grm. Wasser und 400 Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht auf 1500 Cc. bringe. 10 Cc. dieser Lösung enthalten 0,1 Grm. MgO, welche zur Fällung von 0,15 Grm. Phosphorsäure hinreichen.)

Man vermeide ferner stets, zu einer Flüssigkeit, welcher man bereits Magnesium-Gemisch zugesetzt hatte, um dieselbe ammoniakalisch zu machen, concentrirtes Ammoniak zuzusetzen, thue dies vielmehr immer vor dem Zusatz des Magnesium-Gemisches; wo letzteres aber unthunlich ist, mache man durch verdünntes Ammoniak alkalisch, und stosse sich nicht daran, dass man ein grösseres Flüssigkeits-Volumen erhält.

Man setze das Auswaschen mit 2,5procentigem Ammoniak immer so lange fort, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure übersättigt, durch Zusatz von Silbernitrat nicht im Geringsten mehr getrübt werden.

Endlich vermeide man beim Fällen eine höhere Temperatur. Letzere ist z. B. vorhanden, wenn man nach Ausfällung von Kalk, der mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, im Filtrat die Phosphorsäure bestimmen will, oder wenn man nach Ausfällung mit Molybdänsäure den Molybdän-Niederschlag in starkem Ammoniak löste und den Ammoniak-Ueberschuss durch Salzsäure abstumpfte. In beiden Fällen muss man erst die Flüssigkeiten sich abkühlen lassen. Ich habe mich durch directe Versuche überzeugt, dass eine Fällung bei höherer Temperatur zu hohe Resultate ergiebt (Versuch 14 und 15).

Es wurden 2 mal 25 Cc. der obigen Lösung von Natrium-Phosphat, welche durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur 0,1824 Grm. $Mg_2P_2O_7$ gegeben hatte (Versuch 9 — 11) mit je 50 Cc. Wasser verdünnt, so lange erwärmt, bis eine Entwickelung von Wasserdämpfen eintrat, auf einen Ammoniakgehalt von 2,5 Proc. gebracht und mit 10 Cc. Magnesium-Gemisch gefällt. Die Niederschläge fielen sehr vulminös aus und ergaben:

Versuch 14: 0,1873 Grm. $Mg_2P_2O_7$
Versuch 15: 0,1875 „ „ „ „
} im Mittel: 0,1874 Grm.

also 0,005 Grm. zu viel. Dies würde, wenn die Zahlen beispielsweise die erhaltenen Mengen von Magnesium-Pyrophosphat bei der Bestimmung eines Phosphorits darstellten, bei welchem 25 Cc. = 0,5 Grm. Substanz zur Molybdänbestimmung verwendet worden wären, einer Differenz von 0,64 Proc. entsprechen, d. i. ein Zuviel, wie ich es bei Anwendung der Molybdänmethode früher einige Male erhalten habe, ohne mir damals die Ursache erklären zu können. Ich ziehe es daher vor, bei der Molybdänmethode den erhaltenen Niederschlag mit verdünntem Ammoniak von 2,5 Proc. zu lösen, und ebenso das Filter damit auszuwaschen. Die so erhaltene ammoniakalische Lösung ist alsdann sofort zur Fällung mit Magnesium-Gemisch geeignet.

Die Zeitdauer, während welcher man zur Abscheidung des Ammonium-Magnesium-Phosphats stehen lässt, ist nur von untergeordneter Bedeutung. Ein längeres als zwölfstündiges Stehen ist nur bei sehr geringen Phosphorsäure-Mengen erforderlich; andererseits ist es nicht, wie manche Chemiker glauben, von nachtheiligem Einfluss, wenn man den gefällten Magnesium-Niederschlag länger als 24 Stunden stehen lässt. (Versuch 16 bis 19.)

Es wurden 4 mal 25 Cc. der obigen Natrium-Phosphat-Lösung abgemessen, auf je 100 Cc. mit 2,5 Proc. Ammoniak gebracht und mit je 10 Cc. Magnesium-Gemisch gefällt. Versuch 16 und 17 wurde nach 14stündigem Stehen, Versuch 18 und 19 nach 7 Tagen filtrirt und ausgewaschen. Es wurde erhalten bei

Versuch 16: 0,1822 Grm. $Mg_2P_2O_7$
Versuch 17: 0,1826 „ „ „ „ } im Mittel: 0,1824 Grm.

Versuch 18: 0,1822 „ „ „ „
Versuch 19: 0,1816 „ „ „ „ } im Mittel: 1819 Grm.

Um mich über den Einfluss des Ammoniakgehalts der zu fällenden Phosphorsäure-Lösung zu unterrichten, stellte ich die folgenden Versuche an. (20—23).

2 mal 25 Cc. Natriumphosphat-Lösung wurden auf je 100 Cc. mit 1,5 Grm. H_3N gebracht: Versuch 20 und 21, und andererseits 2 mal 25 Cc. derselben Lösung auf je 100 Cc. mit 3,5 Grm. H_3N: Versuch 22 und 23, und alle 4 Portionen mit je 10 Cc. Magnesium-Gemisch gefällt. Es ergab:

Versuch 20: 0,1821 Grm. $Mg_2P_2O_7$
Versuch 21: 0,1829 „ „ „ „ } im Mittel: 0,1825 Grm.

Versuch 22: 0,1825 Grm. $Mg_2P_2O_7$
Versuch 23: 0,1835 „ „ „ „
} im Mittel: 0,1830 Grm.

Hiernach könnte man den Ammoniakgehalt einer Phosphorsäure-Lösung beim Fällen auf 1,5 Procent erniedrigen und bis 3,5 Proc. erhöhen, ohne bei der angegebenen Concentration die Genauigkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Indess dürfte es namentlich bei verdünnteren Phosphorsäure-Lösungen zu empfehlen sein, den Ammoniakgehalt nicht unter 2,5 Proc. zu erniedrigen.

Es erübrigt noch einige Worte über die Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure als Uran-Phosphat zu sagen. Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung, wie bekannt, gute Resultate und wäre unter Umständen oft einer andern Gewichts-Bestimmung vorzuziehen. Das Filtriren und Auswaschen des Niederschlags geht aber, selbst bei Beobachtung der von Fresenius empfohlenen Massregeln (s. dessen Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. S. 337) ziemlich langsam von Statten, und leicht gehen auch bei Anwendung sehr dichten Filtrirpapiers geringe Mengen des Niederschlags durch das Filter. Ich hoffte daher durch Anwendung des von Thomas M. Chatard empfohlenen Verfahrens (Chem. News 22, 246, Ztschr. f. Chemie N. F. VII, 120), d. i. Verdampfen der Flüssigkeit sammt Niederschlag im Wasserbade zur Trockne und Wiederbefeuchten mit Wasser, ein besseres Filtriren zu erzielen. Der Niederschlag behielt jedoch seine schleimige Beschaffenheit.

II. Zur massanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure.

Beim Titriren der Phosphorsäure mit Uran habe ich bei zahlreichen Analysen niemals so bedeutend von der Gewichts-Analyse abweichende Resultate erhalten, wie in der Abhandlung von Fresenius, Neubauer und Luck angegeben wird, (a. a. O. pag. 138 ff.) und es veranlasste mich dieser Umstand ganz besonders, die von mir befolgte Titrirmethode einer genauen Prüfung zu unterziehen und vergleichende Versuche zwischen derselben und der Gewichts-Analyse anzustellen.

Es möge zunächst erwähnt sein, dass ich mit der von Fresenius, Neubauer und Luck empfohlenen Methode (a. a.

O. pag. 147), die ich mit Bezug auf die Umkehrung des bisher allgemein üblichen Verfahrens die „umgekehrte Methode“ nennen will, mehrfach Phosphorsäure-Bestimmungen ausgeführt habe, im günstigsten Falle jedoch dieselben Resultate wie mit der bisher von mir befolgten Methode, oft aber auch zuviel erhielt. So z. B. ergab die Analyse einer Knochenkohle:

nach der Molybdän-Methode	26,58	Proc.
nach meiner bisherigen Titrir-Methode	26,50	„
nach der umgekehrten Methode . .	26,60	„

Dagegen lieferte die Analyse eines bolivianischen Guano's (Mejillones-Guano):

nach der Molybdän-Methode	32,03	Proc.
nach meiner bisherigen Titrir-Methode	31,90	„
nach der umgekehrten Methode . .	32,44	„

Ich verwende nun zum Titriren der Phosphorsäure stets die folgenden Lösungen:

1) Eine Lösung von Urannitrat, von welcher 1 Cc. ca. 0,005 Grm. P_2O_5 entspricht, erhalten durch Lösen von 36 Grm. krystallisirtem Urannitrat zu 1 Liter Flüssigkeit. Ich ziehe das salpetersaure Salz dem essigsauren vor, weil sich bei ersterem der Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium schärfer markirt, und die Lösung ohne eine Veränderung zu erleiden, sich aufbewahren lässt, besonders wenn man noch eine geringe Menge (5 Cc. per Liter) Salpetersäure zusetzt, während die essigsaure Uran-Lösung leicht basisches Salz ausscheidet.

2) Eine saure Lösung von Natriumacetat, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natrium in ca. 800 Cc. Wasser, Zusatz von 30 Cc. Eisessig oder 100 Cc. Acetum concentratum und Auffüllen bis zu 1 Liter.

3) Eine Auflösung von Ferrocyankalium, dargestellt durch Auflösen von 25 Grm. gelben Blutlaugensalzes in 250 Cc. Wasser. Dieselbe wird im Dunkeln aufbewahrt und darf nur schwach gefärbt erscheinen; ist eine stärkere Gelbfärbung eingetreten, so ist sie zu erneuern.

Zur Stellung des Titers benutze ich eine Lösung von sorgfältig gereinigtem Natrium-Phosphat, welche in 50 Cc. 0,12 bis 0,15 Grm. P_2O_5 enthält und deren genauer Gehalt durch Bestimmung als Natrium-Pyrophosphat und als Magnesium-Pyrophosphat festgestellt ist.

Beim Titriren der Phosphorsäure beobachte ich folgende

Regeln. Ich verwende auf 50 Cc. der Phosphorsäure-Lösung stets 20 Cc. der Natriumacetat-Lösung. Dieser verhältnissmässig grosse Zusatz der Letzteren ist gerade bei Anwendung von salpetersaurem Uran nothwendig, um sicher zu sein, dass auch bei Zusatz von viel Uranlösung, also beim Titriren sehr hochprocentiger Phosphate, keine freie Salpetersäure und durch Lösung von bereits gefälltem Uranphosphat eine verfrühte Reaction entstehen kann.

Bei der Titerstellung betrachte ich ferner nicht die erste, äusserst schwache röthliche Färbung mit Ferrocyankalium als Endreaction, weil dies, besonders wenn man etwas gefärbte Flüssigkeiten zu titriren hat, wie es z. B. bei Superphosphaten öfter vorkommt, leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann, sondern lasse immer so viel Uranlösung zu der zu bestimmenden Phosphorsäure-Lösung fliessen, bis zwei auf einem Porzellanteller ausgebreitete Tropfen derselben mit einem Tropfen der Ferrocyankalium-Lösung, den ich möglichst in die Mitte hineinfallen lasse, sofort eine deutliche kranzförmige Reaction von Ferrocyanuran giebt, so dass man über einen geringen Ueberschuss der Uran-Lösung nicht im Zweifel sein kann. Die Reaction darf beim nochmaligen Aufkochen nicht verschwinden.

Für die Bestimmung von schwerlöslichen Phosphaten benutze ich, wenn möglich Salzsäure, als Lösungsmittel, wo aber die Gegenwart von viel Eisen oder Thonerde dies verbietet, die von Graham empfohlene, verdünnte Schwefelsäure, die in 100 Cc. 5 Grm. H_2SO_4 enthält. In letzterem Falle ist immer die zu untersuchende Substanz höchst fein zu zerreiben, um eine vollständige Lösung zu erzielen. Als zweckmässiges Verhältniss empfiehlt es sich, immer 10 Grm. Substanz auf 500 Cc. Lösung zu bringen, davon 100 Cc. in einen Masskolben von 200 Cc. abzumessen, das phosphorsaure Eisen abzuscheiden, bis zur Marke aufzufüllen, gut zu schütteln und von der filtrirten Flüssigkeit 50 Cc. = 0,5 Grm. Substanz zu titriren. Das phosphorsaure Eisen bestimmt man am sichersten zugleich in der abgemessenen Portion. Bei Superphosphaten bringt man, um eine zu starke Verdünnung zu vermeiden, besser 200 Cc. plus phosphorsaures Eisen auf 250 Cc.

Um in sauren Phosphorsäure-Lösungen die überschüssige Säure zu neutralisiren und das fast stets vorhandene gelöste phos-

phorsaure Eisen abzuscheiden, setze ich immer mässig concentrirte Natronlauge zu bis alkalisch und darauf Essigsäure im Ueberschuss. Ammoniak empfiehlt sich weit weniger zum Alkalisiren, da die gebildeten Ammoniumsalze die Schärfe der Uranreaction beeinträchtigen. Man nehme keine sehr starke Natronlauge, um möglichst eine Erwärmung zu vermeiden und mit dem phosphorsauren Eisen nicht zugleich Calcium-Phosphat auszuscheiden. Die von dem Eisen Phosphat abfiltrirte Flüssigkeit lasse man (ebenso wie auch Lösungen von Superphosphaten) nicht länger als nöthig stehen, weil sich bei längerem Stehen bisweilen Calcium-Phosphat ausscheidet.

Es kann ferner nicht genug betont werden, dass die Menge des Natriumacetats immer in demselben Verhältniss zum Flüssigkeitsquantum stehen muss, wie bei der Titerstellung, ein Umstand, auf den bereits von Neubauer mit Recht aufmerksam gemacht wurde (vergl. auch Fresenius, Anl. z. quant. Anal. 5. Aufl. pag. 340), der aber, wie es scheint, bei manchen Chemikern in Vergessenheit gerathen ist. Es möchten aber gerade aus der Vernachlässignng des erwähnten Verhältnisses viele der von der Gewichts-Analyse abweichenden Resultate ihre Erklärung finden.

Ich verwende zu allen massanalytischen Bestimmungen stets dasselbe Verhältniss von 20 Cc. Natriumacetat auf auf 50 Cc. der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit, und ich habe mich überzeugt, dass man, wenn man z. B. den Titer einer Uranlösung mit 25 Cc. einer Lösung von Natrium Phosphat und 10 Cc. Natriumacetat bestimmt, beim Titriren von 50 Cc. einer andern Phosphorsäure-Lösung nur dann mit der Gewichts-Analyse übereinstimmende Resultate erhält, wenn man den Zusatz von Natriumacetat auf 20 Cc. erhöht.

Endlich bediene ich mich bei der massanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure immer des Vortitrirens, indem ich zuerst in einer kleineren Portion z. B. in 10 Cc. Lösung plus 4 (oder 5) Cc. Natriumacetat die erforderliche Uranmenge ermittle. Man ist alsdann gleich in den Stand gesetzt, bei der eigentlichen Bestimmung die nöthige Uranmenge bis auf wenige Zehntel Cubikcentimeter zuzusetzen und läuft nicht Gefahr, beim Kochen durch Ausscheidung von Calcium-Phosphat Verlust zu erleiden. Es ist selbstverständlich, dass man deshalb auch immer erst nach dem Zusatz des Urannitrats zum Kochen erhitzt.

Das Titriren geschieht am schnellsten in einer Kochflasche, die man unter häufigem Umschwenken über der freien Flamme erhitzt. Man vergesse ausserdem nicht, nach jedem erneuten Zusatz von Uran-Lösung den Hals des Kolbens mit Theilen der Flüssigkeit mittelst des Glasstabes abzuspülen.

Bei Betrachtung der eben beschriebenen Methode lässt sich schon a priori nicht einsehen, warum dieselbe schlechtere Resultate liefern soll, als die „umgekehrte Methode" von Fresenius, Neubauer u. Luck, da die möglichen Fehlerquellen bei jener ebenso vermieden sind, wie bei dieser. In der That habe ich auch bei Beobachtung der vorstehend mitgetheilten Regeln stets gut mit der Gewichts-Analyse übereinstimmende Resultate erhalten, und wenn dies allein schon genügte, die beschriebene Methode nicht zu verlassen, so muss ich derselben vor der umgekehrten Methode um so mehr den Vorzug geben, als man der letzteren den Vorwurf einer längeren Zeitdauer zu machen hat, sowie den, dass sich die Endreaction schwieriger feststellen lässt. Nach meiner Erfahrung ist nämlich der Punkt, wo die immer schwächer werdende Reaction mit Ferrocyankalium verschwunden ist, weit schwieriger zu erkennen, als der plötzliche Eintritt der Reaction, und ist man nur zu leicht geneigt, die Titrirung als bereits beendet zu betrachten, wenn noch eine ganz schwache Reaction vorhanden ist, woher wohl auch die höheren Resultate, die man leicht bei der Methode erhält, ihre Erklärung finden mögen. Uebrigens dürfte in jedem Falle die Anwendung des Indicators zweckmässiger in Lösung als in Pulverform stattfinden, da in ersterem Falle die Reaction eine momentane ist, während man bei Anwendung des gepulverten Blutlaugensalzes erst auf die Lösung warten muss, ohne dass dabei die Empfindlichkeit eine grössere wird.

Als Belege für die Genauigkeit der von mir befolgten Methode mögen noch die folgenden Phosphorsäure-Bestimmungen dienen.

	nach der Molybdän-Methode	nach der beschriebenen Uranmethode
Eine Knochenkohle gab .	26,21 Proc.	26,10 Proc.
Eine andere Knochenkohle	27,33 „	27,26 „
„ „ „	27,04 „	26,95 „
Ein Superphosphat . . .	11,15 „	11,10 „
Ein anderes Superphosphat	15,91 „	15,85 „

III. Zur Analyse der Phosphorite.

Die Idee Grahams: 5procentige Schwefelsäure als Lösungsmittel der Phosphorite anzuwenden, muss als eine sehr glückliche bezeichnet werden, insofern es durch die Methode möglich wird, die viel Eisen und Thonerde enthaltenden Lahnphosphorite durch Titriren mit Uran-Lösung zu bestimmen. In der That giebt bei sorgfältigem Arbeiten die Bestimmung der Phosphorite in schwefelsaurer Lösung sehr gute und fast ganz dieselben Resultate wie bei Behandlung mit heisser Salzsäure. Die schwefelsaure Lösung hat dabei den Vorzug, dass sie ohne Vornahme zeitraubender Operationen mit Molybdänsäure gefällt werden kann, denn während man bei der salzsauren Lösung bekanntlich immer zur Abscheidung von Kieselsäure eindampfen und filtriren muss, genügt es bei der schwefelsauren Lösung die freie Säure durch Ammoniak zu übersättigen — das entstehende Ammoniumsulfat ist ohne Einfluss auf die Fällung mit Molybdänsäure (vergl. auch die Versuche von König, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1871, p. 305), — und die alkalische Flüssigkeit salpetersauer zu machen. Die so erhaltene Lösung ist sofort für die Fällung mit Molybdänsäure geeignet. So erhielt ich bei der Bestimmung eines Phosphorits mit Molybdänsäure aus schwefelsaurer Lösung auf die angebene Weise 26,47 Proc., während die salzsaure Lösung 26,48 Proc. ergeben hatte. Nun war allerdings die salzsaure Lösung durch Kochen von 10 Grm. Phosphorit mit 40 Cc. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und die schwefelsaure Lösung durch Digestion von 10 Grm. desselben Phosphorits mit 400 Cc. Schwefelsäure à 5 Proc. H_2SO_4 erhalten worden, und es wird daher das Resultat, welches die schwefelsaure Lösung ergab, wegen des im Masskolben abgesetzten Gypses und der Gangart etwas zu erniedrigen sein. Das Volumen, welches der Absatz im Kolben einnimmt, betrug jedoch nach meinen Versuchen für 10 Grm. des vorliegenden Phosphorits und 400 Cc. Schwefelsäure à 5 Proc. nur 3,2 Cc., während andererseits auch bei der salzsauren Lösung für 10 Grm. Phosphorit und 40 Cc. Salzsäure von 1,19 spez. Gewicht eine Correctur von 1,8 Cc. sich nothwendig machte. Man erhält somit die corrigirten Werthe

für die salzsaure Lösung (498,2 Cc.): 26,39 Proc.
für die schwefelsaure Lösung (496,8 Cc.): 26,30 Proc.

Die Differenz der beiden Resultate beträgt also nur 0,09 Proc., d. i. eine Zahl, welche mit der Angabe von Fresenius Neubauer und Luck (a. a. O. pag. 141) übereinstimmt, dass bei der schwefelsauren Lösung etwa 0,1 Proc. Phosphorsäure ungelöst im Rückstande bleibe.

Ueberhaupt schwankt nach meinen Ausmessungen die Correctur bei Anwendung von 10 Grm. Phosphorit und 400 Cc. Schwefelsäure à 5 Proc. für die im Handel gewöhnlich vorkommenden Lahn-Phosphorite nur zwischen 0,13 und 0,2 Proc. Ich erhielt nämlich ein Plus über der Marke:

für Phosphorit	von	22,5	Proc.	P_2O_5	von	2,8	Cc.
„	„	26,4	„	„	„	3,2	„
„	„	29,1	„	„	„	2,5	„

Um nun die besprochene Correctur, die, wie sich aus obigen Zahlen ergiebt, in keinem bestimmten Verhältniss zum Phosphorsäure-Gehalt steht und somit hauptsächlich von der ziemlich verschiedenartigen Gangart abhängig zu sein scheint, von vornherein zu umgehen, dürfte sich folgendes, vom Verfasser eingeschlagene Verfahren empfehlen. Man messe in einen bequem 500 Cc. fassenden trockenen Kolben 100 Cc. der Graham'schen Schwefelsäure ein, bringe dann erst 10 Grm. des äusserst fein zerriebenen Phosphorits hinzu (um ein Festballen von Phosphorittheilchen am Boden des Kolbens zu verhindern), messe abermals 300 Cc. der verdünntem Schwefelsäure hinzu, verstopfe den Kolben und lasse unter öfterem Umschwenken mindestens 4 Stunden stehen. Man messe hierauf 100 Cc. Wasser hinzu, schüttle gut durch und filtrire durch ein trockenes Faltenfilter ab. Die so erhaltene Lösung giebt, als 500 Cc. Flüssigkeit in Rechnung gebracht, bei der Bestimmung mit Molybdänsäure auf die oben bezeichnete Weise Resultate, die bei sorgfältigem Arbeiten nicht mehr wie 0,1 Proc. von den aus der corrigirten salzsauren Lösung erhaltenen abweichen.

Um die schwefelsaure Lösung der Phosphorite zu titriren, stelle ich zuerst unter gleichzeitiger Abscheidung des phosphor-Eisens eine halbstarke Lösung her, ganz nach der von Fresenius, Neubauer u. Luck angegebenen Vorschrift (a. a. O. pag. 146), wende aber beim Titriren selbst das oben beschriebene Verfahren an, indem ich 10 Cc. der halbstarken Lösung vortitrire und zur genaueren Bestimmung 50 Cc. plus 20 Cc. Natriumacetat verwende. Ich habe auch hierbei stets mit der

Gewichts-Analyse gut übereinstimmende Zahlen erhalten, wie die folgenden Analysen zeigen mögen:

	nach der Molybdän-Methode.	nach der Uran-Methode
Ein Phosphorit gab	26,30 Proc.	26,35 Proc.
Ein anderer Phosphorit gab . . .	29,06 „	29,15 „
Ein anderer Phosphorit gab . . .	22,50 „	22,56 „

Am Schluss möge hier noch einer gewichtsanalytischen Methode gedacht sein, welche an landwirthschaftlichen Versuchsstationen und Dünger-Controlstationen mehrfach zur Bestimmung der Phosphorsäure angewendet wird und darin besteht, dass man aus der betreffenden Phosphorsäure-Lösung durch Zusatz von Ammoniak und Essigsäure zuerst das phosphorsaure Eisen fällt, im Filtrat davon durch Ammonium-Oxalat den Kalk entfernt und im Filtrat von diesem nach Zusatz von Ammoniak die Phosphorsäure mit Magnesium-Gemisch bestimmt. Diese Methode lässt sich allerdings verhältnissmässig rasch ausführen, und insbesondere kann man das Calcium-Oxalat, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit bis zum anfangenden Kochen sich rasch in Flocken ausscheidet, sofort abfiltriren — vielleicht ist dieses Verhalten der Wirkung geringer Mengen gelösten phosphorsauren Eisens oder phosphorsaurer Thonerde zuzuschreiben — (vergl. auch Muck, Ztschr. für anal. Chemie 1870, 451), aber schon eine einfache Betrachtung ergiebt, dass man aus einer salz- oder salpetersauren Lösung schon darum leicht etwas zu hohe Resultate erhalten wird, weil man die gelöste Kieselsäure nicht abgeschieden hat, weil ferner das Calcium-Oxalat in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist und endlich leicht geringe Mengen von Magnesium-Oxalat beim Versetzen mit Magnesium-Gemisch mit niederfallen können. Damit übereinstimmend habe ich auch durch die erwähnte Methode bei vergleichenden Bestimmungen gegenüber der Molybdän-Methode in der Regel um 0,15 bis 0,25 Proc. zu hohe Resultate erhalten, ganz besonders aber gab die schwefelsaure Lösung der Phosphorite beträchtlich zu hohe Zahlen. So erhielt ich z. B. bei der Analyse zweier Phosphorite 26,90 Proc. und 30,59 Proc. Phosphorsäure, während die Molybdän-Methode beziehungsweise 26,30 Proc. und 29,06 Proc. ergeben hatte, also ein Zuviel von 0,6 und 1,5 Proc. Die geglühten Magnesium-Niederschläge enthielten Schwefelsäure und lösten sich nicht klar in Salzsäure, waren also durch Beimengungen erheblich verunreinigt. Angesichts dieser Thatsachen, möchte daher die erwähnte Methode wenig der Empfehlung verdienen.*)

Gernrode, im Juli 1872.

---

*) Erst nach Abschluss dieser Arbeit kam mir eine Abhandlung von Dr. L. Brunner (Ztschr. f. analyt. Chemie 1872, pag 30) zu Gesicht, worin der Verfasser die seinerseits gemachte Beobachtung mittheilt, dass bei Phosphorsäure-Bestimmungen, wenn man aus einer warmen Lösung mit Magnesium-Gemisch fällt, durch gleichzeitiges Niederfallen von basischer Magnesia zu hohe Resultate erhalten werden. Die Brunner'sche Beobachtung wird also durch die obigen, pag. 7 und 8 gemachten Angaben vollkommen bestätigt.